

## ORGANIC THIN-FILM EL ELEMENT

**Patent number:** JP2000106279  
**Publication date:** 2000-04-11  
**Inventor:** SATO TETSUYA; HISADA HITOSHI; MATSUO MIKIKO;  
SUGIURA HISANORI; KAWASE TORU; MURAKAMI  
YOSHINOBU  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;  
H05B33/22; H05B33/26; C09K11/06; H01L51/50;  
H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26;*  
(IPC1-7): C09K11/06; H05B33/22; H05B33/14;  
H05B33/26  
**- european:**  
**Application number:** JP19980273377 19980928  
**Priority number(s):** JP19980273377 19980928

**Report a data error here**

### Abstract of JP2000106279

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decrease driving voltage in a panel to reduce power consumption by including a phenyl stilbene derivative as an hole transport material in a hole injection layer installed, together with a hole transport layer between a hole injection electrode and an electron injection electrode on a transparent substrate. **SOLUTION:** A compound represented by formula I or formula II is contained as a hole transport material in a hole injection layer. In the formulas, R1-R6 are a hydrogen atom, a lower alkyl group, a lower alkoxy group, and more specifically preferably 4-N,N-bis(p-methyl phenyl)amino-&alpha;-phenyl stilbene, or 4-(4'-(N,N'-diphenyl amino)phenyl)-&alpha;-phenyl stilbene. Luminescence with high luminescent efficiency, low drive voltage, self luminescence, and high visibility is obtained, and an organic thin film EL element with long brightness half life, low power consumption when used as a practical panel, and a long life can be obtained.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-106279

(P 2 0 0 0 - 1 0 6 2 7 9 A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
33/14		33/14	A
33/26		33/26	Z
// C09K 11/06	620	C09K 11/06	620
	625		625
審査請求 有 請求項の数26 O L (全15頁)			

(21) 出願番号 特願平10-273377

(22) 出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 徹哉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 久田 均

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

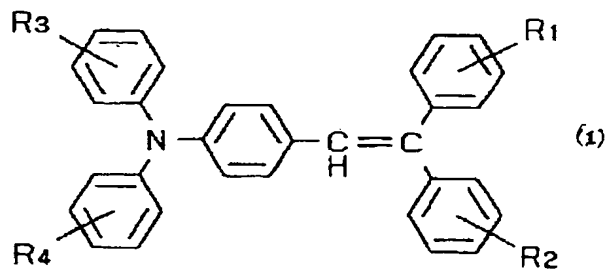
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光素子をパルス駆動した場合、大きなデューティ比では駆動電圧が大きくなり消費電力が増加する。パネルでの消費電力低下にはパルス駆動時の駆動電圧低下または発光効率の向上が必要。

【解決手段】 透明正孔注入電極と正孔輸送層の間に、正孔注入層として、4-N, N-ビス (p-メチルフェニル) アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンなどの一般式1の化合物層を用いてパルス駆動電圧を低下させ、または比誘電率30以上の超薄膜誘電体層とアルミニウム膜の積層電子注入電極を用いてパルス駆動電圧を低下させる。または特定の基板形状によって発光効率を向上する。

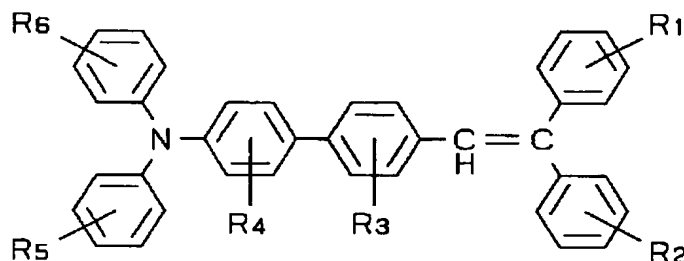
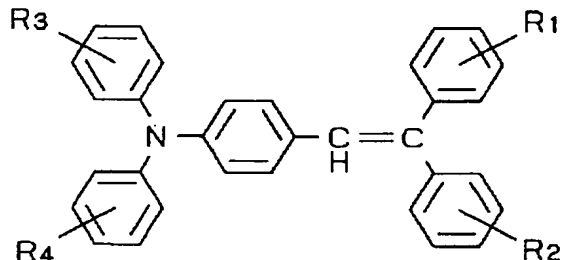


(R 1、R 2、R 3、R 4は同一でも異なってもよく、水素、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表す)

## 【特許請求の範囲】

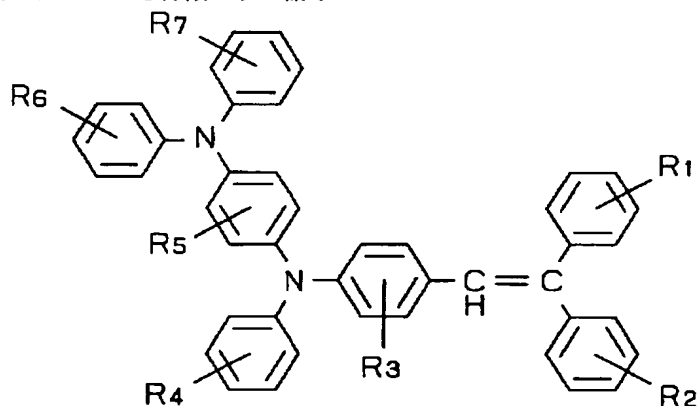
【請求項1】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも下記一般式

## 【化1】



(式中R1、R2、R3、R4、R5、R6は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項4】前記正孔注入層が主として4-(4'-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)-α-フェニル Stilben によって構成されることを特徴とする請求



(式中R1、R2、R3、R4、R5、R7は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項6】前記正孔注入層が主として4-(N-フェニル, N-(4'-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル)アミノ)-α-フェニル Stilben によって構成されることを特徴とする請求項5記載の有機薄膜EL素子。

(式中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】前記正孔注入層が主として4-N, N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ-α-フェニル Stilben によって構成されることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも下記一般式

## 【化2】

10

項3記載の有機薄膜EL素子。

【請求項5】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と前記電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも下記一般式

## 【化3】

【請求項7】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極と、正孔輸送層との間に、少なくともフッ素含有アモルファスカーボン膜を有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項8】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極

50

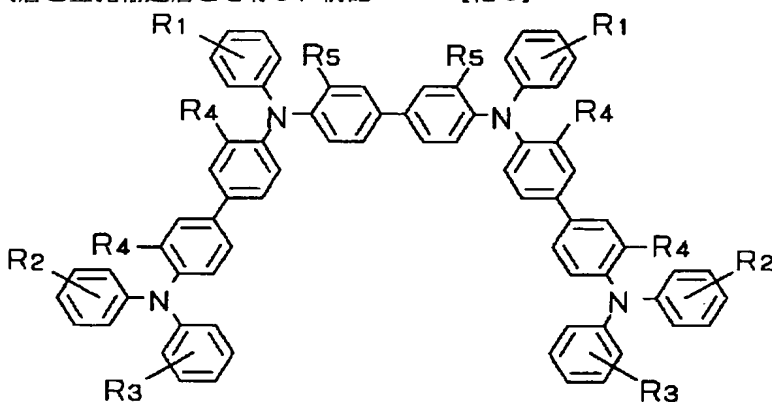
と、正孔輸送層との間に、少なくともオクタフルオロシクロブタンのプラズマ重合膜を有することを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 9】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極と、正孔輸送層との間に、少なくともパーフルオロアルキル基を含有する超薄膜を有することを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 10】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも X 線回折で  $2\theta = 27.4^\circ$  近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 11】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも X 線回折で  $2\theta = 12.7^\circ$  と  $25.4^\circ$  と  $28.6^\circ$  の近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 12】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記



(式中 R 1、R 2、R 3、R 4、R 5 は同一でも異なってもよく、R 1、R 2、R 3 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R 4、R 5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す) で表される正孔輸送材料を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の有機薄膜 E L 素子。

【請求項 18】前記正孔輸送層が、主として N, N' -ビス (4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル) -N, N' -ジフェニルベンジジンを正孔輸送材料として含有することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の有機薄膜 E L 素子。

【請求項 19】前記正孔輸送層が、主として一般式 (化

正孔注入層が少なくとも X 線回折で  $2\theta = 26.3^\circ$  近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 13】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともオキソバナジルフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 14】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともガリウムクロルフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 15】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともインジウムクロルフタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 16】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも錫フタロシアニンを含むことを特徴とする有機薄膜 E L 素子。

【請求項 17】前記正孔輸送層が主として下記一般式【化 4】

4) (式中、R 1、R 2、R 3、R 4、R 5 は同一でも異なってもよく、R 1、R 2、R 3 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R 4、R 5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す) で表される正孔輸送材料と一般式 (化 1) (式中 R 1、R 2、R 3、R 4 は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す) で表される正孔輸送材料を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の有機薄膜 E L 素子。

【請求項 20】前記正孔輸送層が、主として N, N' -ビス (4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル) -N, N' -ジフェニルベンジジンと一般式 (化 1) (式

中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項21】前記正孔輸送層が、主としてN、N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N、N'-ジフェニルベンジジンと、4-N、N-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを含有することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の有機薄膜EL素子。

【請求項22】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有し、前記電子注入電極が比誘電率30以上の超薄膜誘電体層とアルミニウム膜の積層電極であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項23】前記比誘電率30以上の超薄膜誘電体層が臭化リチウム薄膜であることを特徴とする請求項22記載の有機薄膜EL素子。

【請求項24】透明基板上に電子注入電極と正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられた発光機能層とを有し、前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値W1が、画素周期W2と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1が、発光機能層の膜厚D2の1/2以上であり、且つW2以下であり、且つ、前記W1とD1の比W1/D1が10以上であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項25】透明基板上に少なくとも正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極を積層してなる有機薄膜EL素子であって、前記発光機能層の薄膜形状が、基板の発光取出し面から見た凹部の面積が凸部の面積よりも大きいことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項26】前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値W1が、画素周期W2と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1が、発光機能層の膜厚D2の1/2以上であり、且つW2以下であり、且つ、前記W1とD1の比W1/D1が10以上であることを特徴とする請求項25記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば平面型自発光表示装置をはじめ、通信、照明その他の用途に供する各種光源として使用可能な自発光の有機薄膜エレクトロルミネセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、平面型の表示装置としてはLCDパネルが幅広く用いられているが、依然として応答速度が遅い、視野角が狭い等の欠点があり、またこれらを改

善した多くの新方式においても特性が十分でなかったりパネルとしてのコストが高くなるなどの課題がある。そのような中で自発光で視認性に優れ、応答速度も速く広範囲な応用が期待できる新たな発光素子としての有機EL素子に期待が集まっている。

【0003】有機EL素子是有機物層に電極から電子、正孔を注入しその再結合によって発光を得るものであり、古くから多くの研究がなされてきたが、一般にその発光効率は低く実用的な発光素子への応用とは程遠いものであった。

【0004】そのような中で、1987年にTangらによって提案された素子(「アプライフィジックスレター 第51巻 1987年」(C.W.Tang and S.A.Vanslyke:Appl.Phys.Lett.51(1987)913.))は、透明基板上に透明正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極を有する構成の素子であって、発光機能層が正孔輸送層と発光層(電子輸送層)を積層した構成であり、また電子注入電極として仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金としてMgAgを用いたものであった。

【0005】このような電子注入電極を用いる事により高効率で比較的安定して電子を注入する事が可能となり、正孔輸送層と発光層(電子輸送層)の界面近傍で高効率で発光を得る事が可能となった。Tangらはこのような構成で、10V以下の低い電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高い輝度と、1.5lm/W以上の高い効率を実現している。このTangらの報告がきっかけとなって現在でも活発な検討が続けられている。

【0006】以下に現在一般に検討されている有機EL素子について概説する。有機EL素子は一般に、透明基板上に正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極の順に積層して形成し、発光機能層は正孔輸送層と発光層(電子輸送層)などのように複数の積層膜とすることが多い。このように各層に役割を機能分離させて担わせる事により各層に適切な材料選択が可能となり素子の特性も向上する。

【0007】透明基板としては一般にコーニング1737等のガラス基板が広く用いられている。板厚は0.7～1.1mm程度が強度と重量の観点から扱いやすい。

【0008】正孔注入電極としてはITOのスパッタ膜、エレクトロンビーム蒸着膜、イオンプレーティング膜等の透明電極が用いられる。膜厚は必要とされるシートレジスタンス値と可視光透過率から決定されるが、有機EL素子では比較的駆動電流密度が高いため、シートレジスタンスを小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。

【0009】発光機能層は種々の構成が検討されているが、トリフェニルジアミン誘導体などの正孔輸送材料を真空蒸着により数十nm膜厚に形成した正孔輸送層と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の発光材料

(電子輸送材料)を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成した層を積層した構成とすることが多い。

【0010】電子注入電極はTangらの提案したMgAg合金またはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金が用いられることが多い。

【0011】またこのような素子をマトリクス状に配置して、線順次に走査して発光させれば単なる発光素子にとどまらず像情報の表示装置として有用である。この場合、例えば縦480画素×横640画素のマトリクスで、縦方向に順に走査して発光させる駆動を考えると、各画素の発光時間は $1/480$ となり、例えばパネルの明るさとして平均輝度100カンデラを得ようとすれば、各画素の実際の発光輝度は480倍で48000カンデラが必要となる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このようにTangらの提案による機能分離した積層型の素子構成を用い、また電子注入電極としてMgAg等の仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金を用いる事により、数V程度の低電圧でも数百カンデラ程度の十分な輝度が得られる素子が実現できる。

【0013】しかしながら、上述のようにマトリクス状の表示装置(以下パネルと称する)で、十分な輝度を得るためには、その走査線数倍の輝度が必要である(以下、この走査線数をデューティ比と称する)。

【0014】例えばデューティ比480で、パネル輝度100カンデラを得るには、実際の画素の発光輝度として48000カンデラ必要であり、素子にその分だけ大きな電流を流す必要がある。

【0015】一般に素子の寿命は駆動電流の増加に伴って急激に短くなり、また発光効率も低下する上、配線抵抗で消費される無効電力も増加するため実質的なパネル消費電力は急激に増加する。また発光輝度を大きくすると、単に電流が増加するだけでなく、発光効率の低下に従って駆動電圧が上昇し駆動回路も含めたパネル全体での消費電力が極めて大きくなる課題があった。

【0016】

【課題を解決するための手段】この課題を解決する手段は大きく2つの方法が考えられる。

【0017】第1の方法は駆動電圧を低下させることであり、正孔注入電極(プラス電極)から発光機能層への正孔注入性能向上、または電子注入電極(マイナス電極)から発光機能層への電子注入性能向上によって駆動電圧の低下は実現できる。

【0018】具体的には正孔注入電極と正孔輸送層間に銅フタロシアニン蒸着膜を正孔注入層として形成したり、電子注入電極の電子輸送層側に弗化リチウム蒸着層を形成するなどの方法が報告されている。第2の方法

は発光量子効率を向上させることであり、具体的には各種の発光材料やドーパントの検討など種々の方法が報告されている。

【0019】このような状況に鑑み筆者らは鋭意検討を行った結果、正孔注入電極と正孔輸送層間に形成する正孔注入層を特定の物質とすることにより、従来から幅広く用いられている銅フタロシアニン等の正孔注入層と比較してパネルでの駆動電圧を大幅に低下させることができ、低消費電力化を図れることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0020】また、電子注入電極と電子輸送層間に形成する界面層を特定の物質とすることにより、従来から幅広く用いられている弗化リチウム等を界面層とした場合と比較してパネルでの駆動電圧を大幅に低下させることができ、低消費電力化を図れることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0021】また、筆者らは透明基板の素子形成側の表面の形状を特定の形状とすることにより、駆動電圧を低下させることができるだけでなく、発光量子効率を大幅に向上させることができ、低消費電力化を図れることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0022】具体的には、本発明(請求項1)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも一般式(化1)(式中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0023】また本発明(請求項2)の有機薄膜EL素子は、前記正孔注入層が主として4-N、N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンによって構成されることを特徴とする。

【0024】また本発明(請求項3)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が、少なくとも一般式(化2)(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0025】また本発明(請求項4)の有機薄膜EL素子は、前記正孔注入層が主として4-(4'-(N、N-ジフェニルアミノ)フェニル)- $\alpha$ -フェニルスチルベンによって構成されることを特徴とする。

【0026】また本発明(請求項5)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入

層が、少なくとも一般式(化3)(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R7は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0027】また本発明(請求項6)の有機薄膜EL素子は、前記正孔注入層が主として4-(N-フェニル、N-(4'-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル)アミノ)- $\alpha$ -フェニルスチルベンによって構成されることを特徴とする。

【0028】また本発明(請求項7)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極と、正孔輸送層との間に、少なくともフッ素含有アモルファスカーボン膜を有することを特徴とする。

【0029】また本発明(請求項8)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極と、正孔輸送層との間に、少なくともオクタフルオロシクロブタンのプラズマ重合膜を有することを特徴とする。

【0030】また本発明(請求項9)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔輸送層とを有し、前記正孔注入電極と、正孔輸送層との間に、少なくともパーフルオロアルキル基を含有する超薄膜を有することを特徴とする。

【0031】また本発明(請求項10)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともX線回折で $2\theta = 27.4^\circ$ 近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0032】また本発明(請求項11)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともX線回折で $2\theta = 12.7^\circ$ と $25.4^\circ$ と $28.6^\circ$ の近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0033】また本発明(請求項12)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともX線回折で $2\theta = 26.3^\circ$ 近傍に主たるピークを有する結晶型のオキソチタニウムフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0034】また本発明(請求項13)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともオキソバナジルフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0035】また本発明(請求項14)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともガリウムクロルフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0036】また本発明(請求項15)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくともインジウムクロルフタロシアンを含有することを特徴とする。

【0037】また本発明(請求項16)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた正孔注入層と正孔輸送層とを有し、前記正孔注入層が少なくとも錫フタロシアンを含有することを特徴とする。

【0038】また本発明(請求項17)の有機薄膜EL素子は、(請求項1~16の正孔輸送層が主として一般式(化4)(式中R1、R2、R3、R4、R5は同一でも異なってもよく、R1、R2、R3は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R4、R5は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0039】また本発明(請求項18)の有機薄膜EL素子は、(請求項1~16の正孔輸送層が主としてN、N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N、N'-ジフェニルベンジジンを正孔輸送材料として含有することを特徴とする。

【0040】また本発明(請求項19)の有機薄膜EL素子は、(請求項1~16の正孔輸送層が主として一般式(化4)(式中R1、R2、R3、R4、R5は同一でも異なってもよく、R1、R2、R3は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R4、R5は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す)で表される正孔輸送材料と一般式(化1)(式中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0041】また本発明(請求項20)の有機薄膜EL素子は、前記正孔輸送層が主としてN、N'-ビス

(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニリル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと一般式(化1)(式中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料を含有することを特徴とする。

【0042】また本発明(請求項21)の有機薄膜EL素子は、前記正孔輸送層が主としてN, N'-ビス

(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニリル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと、4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを含有することを特徴とする。

【0043】また本発明(請求項22)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有し、前記電子注入電極が比誘電率30以上の超薄膜誘電体層とアルミニウム膜の積層電極であることを特徴とする。

【0044】また本発明(請求項23)の有機薄膜EL素子は、前記比誘電率30以上の超薄膜誘電体層が臭化リチウム薄膜であることを特徴とする。

【0045】また本発明(請求項24)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に電子注入電極と正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられた発光機能層とを有し、前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値W1が、画素周期W2と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1が、発光機能層の膜厚D2の1/2以上であり、且つW2以下であり、且つ、前記W1とD1の比W1/D1が10以上であることを特徴とする。

【0046】また本発明(請求項25)の有機薄膜EL素子は、透明基板上に少なくとも正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極を積層してなる有機薄膜EL素子であって、前記発光機能層の薄膜形状が、基板の発光取出し面から見た凹部の面積が凸部の面積よりも大きいことを特徴とする。

【0047】また本発明(請求項26)の有機薄膜EL素子は、前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値W1が、画素周期W2と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1が、発光機能層の膜厚D2の1/2以上であり、且つW2以下であり、且つ前記W1とD1の比W1/D1が10以上であることを特徴とする。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に係る有機薄膜EL素子について説明する。

【0049】本発明の有機薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層により構成される。ここで発光機能層とは両電極から注入さ

れた正孔と電子によって発光する過程に関与する各層を集散的に総称するものであり、一般に知られるように、実際には正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構造であったり、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の積層構造であったり、さらに正孔注入層や電子注入層などの層が積層された構造であったりする。

【0050】本発明における透明基板は、本発明の有機薄膜EL素子を担持出来るものであればよく、コーニング1737ガラスなどの通常のガラス基板が用いられる事が多いが、ポリエステルその他の樹脂フィルムなども用いる事が出来る。一般に電子注入電極および正孔注入電極は、そのどちらか一方が透明である必要があり、透明基板上に透明電極を設けて発光を外部に取り出すことになる。通常、正孔注入電極に透明なITO(インジウム錫酸化物)膜を用いる事が多く、電子注入電極はTangらの提案したMgAg合金またはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金が用いられることが多い。また電子注入電極は実質的に発光機能層への電子の注入に寄与する層と電極としての電気伝導性を担う層の積層構造としてもよく、一般には数Å程度の膜厚の弗化リチウム層や酸化リチウム層とアルミニウム層の積層構造の電子注入電極などが用いられる。この場合、電子注入電極にアルミニウム層のみを用いた場合と比較して駆動電圧が低下し発光効率が向上することが知られている。

【0051】ITO膜は、その透明性を向上させ、または抵抗率を低下させる目的でスパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティング等の成膜方法が行われており、また抵抗率や形状制御の目的で種々の後処理が行われる事も多い。また膜厚は必要とされるシートレジスタンス値と可視光透過率から決定されるが、有機EL素子では比較的駆動電流密度が高いため、シートレジスタンスを小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。

【0052】本発明の正孔注入電極にはこれらの通常のITO膜を用いる事が出来る他、導電性粉体を分散した透明導電性塗料の塗布膜その他の電極を用いる事が出来る。また、本発明の電子注入電極には上述したMgAg、AlLiその他の仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金の他、はじめに薄層のLi膜を形成した後にAl膜を比較的厚く形成するような積層電極や、LiF膜やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を薄層に形成した後にAl膜を比較的厚く形成するような積層電極や、その他の種々の電極構成を用いる事が出来る。

【0053】本発明において、その要部は正孔注入層にあり、上述の透明基板、電子注入電極、正孔注入電極はいずれも汎用のものを広く用いる事が出来る。また発光層はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の発光



材料（電子輸送材料）を真空蒸着により数十nm膜厚に形成した層を用い、透明基板／正孔注入電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入電極のように積層した構成や、適当な発光材料を正孔輸送層中または電子輸送層中にドーピングした構成などを用いる事が出来る。これらの発明において、正孔注入層とは正孔注入電極と正孔輸送層の間に設けられた膜を総称するものである。

【0054】本発明（請求項7）において、フッ素含有アモルファスカーボン膜とは、一般のプラズマCVDなどの手段で形成されるアモルファスカーボン膜の一部にフッ素を含有する膜を指し、オクタフルオロシクロブタンなどのフルオロカーボン系ガスや通常の炭化水素ガスなど幅広い原料から炭素、フッ素、水素を得て当該膜を形成することができる。

【0055】本発明（請求項9）において、パーフルオロアルキル基は単素数が少なくとも3個以上、好ましくは5個以上、さらに好ましくは7個以上のものである。このような超薄膜は、例えばパーフルオロオクチルジメチルクロロシランなどの市販のシランカップリング剤を用いて、通常の単分子膜の形成方法によって作成することができる。

【0056】本発明（請求項10）において、X線回折で $2\theta=27.4^\circ$ 近傍に主たるピークを有する結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンは、一般に高感度電子写真感光体用の電荷発生層として幅広く用いられているY型または第3型と呼ばれている結晶型を指し、蒸着膜をモノクロルベンゼンと水の混合蒸気で処理するなどの方法で得ることができる。

【0057】本発明（請求項11）において、X線回折で $2\theta=12.7^\circ$ と $25.4^\circ$ と $28.6^\circ$ の近傍に主たるピークを有する結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンは、一般に電子写真感光体の電荷発生層として幅広く用いられている $\alpha$ 型と呼ばれている結晶型を指し、蒸着膜をTHF蒸気で処理するなどの方法で得ることができる。

【0058】本発明（請求項12）において、X線回折で $2\theta=26.3^\circ$ 近傍に主たるピークを有する結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンは、一般に電子写真感光体の電荷発生層として用いられている $\beta$ 型と呼ばれている結晶型を指し、蒸着膜をキシレン蒸気で処理するなどの方法で得ることができる。

【0059】正孔注入層としては従来から種々の検討が行われており、銅フタロシアニンや4, 4', 4"-トリリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン、各種のオリゴアミンなどが比較的良好な特性を有することが報告されている（例えば、国際公開特許WO96/22273など）。

【0060】しかしながら従来の正孔注入層の検討は、主として直流定電流で駆動した場合の、駆動電圧、発光効率、さらには連続発光時の輝度半減寿命を向上させる

ためのものがほとんどであり、実際のパネルでの発光状態に近いデューティー駆動時の駆動電圧を低下させるための検討はほとんど行われていなかった。このような高デューティーの駆動状態で高いピーク輝度を低い駆動電圧で得るには、単にイオン化ポテンシャルの障壁が小さいだけでなく、十分なホール移動度とホール輸送能力が鍵になるものと考えられる。ここでホール輸送能力とはホール注入層中の単位体積当たり最大受容できるホール数を指す。

【0061】そこで筆者らは、種々の材料を種々の方法で種々の膜厚で正孔注入層として形成し、特定の正孔注入層を用いることにより、上述の高デューティー駆動時の駆動電圧が小さくなり、実際のパネルとして使用した時の消費電力が大幅に低下できることを見出して本発明を完成させるに至った。特に特定の正孔注入層と正孔輸送層を組み合わせる積層して用いた場合にはその効果が極めて大きかった。

【0062】本発明（請求項22, 23）において、その要部は電子注入電極にあり、透明基板、正孔注入電極、発光機能層はいずれも汎用のものを広く用いることが出来る。また電子注入電極は、その発光機能層側に比誘電率30以上の超薄膜誘電体層を有するアルミニウム膜との積層電極である。比誘電率30以上の超薄膜誘電体層は、その比誘電率が30以上であることが重要であり、臭化リチウムの蒸着のみならず、スパッタ、CVDその他の方法で種々の汎用の高誘電体膜を形成して利用することができる。

【0063】電子注入電極としては従来から先に述べたように低仕事関数の金属と安定な金属との合金膜や、弗化リチウム、酸化アルミニウム等の超薄膜とアルミニウムとの積層電極が幅広く検討されている。

【0064】しかしながら従来の電子注入電極の検討は、主として直流定電流で駆動した場合の、駆動電圧、発光効率、さらには連続発光時の輝度半減寿命を向上させるためのものがほとんどであり、実際のパネルでの発光状態に近いデューティー駆動時の駆動電圧を低下させるための検討はほとんど行われていなかった。

【0065】そこで筆者らは、種々の材料を種々の方法で種々の膜厚で電子注入電極として形成し、特定の電子注入電極を用いることにより、上述の高デューティー駆動時の駆動電圧が小さくなり、実際のパネルとして使用した時の消費電力が大幅に低下できることを見出して本発明を完成させるに至った。ここで特定の電子注入電極とは、電気伝導を担うアルミニウム電極と、その発光機能層側に形成された誘電膜からなる積層電極であり、特にその誘電膜が超薄膜であること、且つ比誘電率が30以上であることを兼ね備えるものが、積層電極として電子注入電極としての優れた働きを示すものである。

【0066】本発明（請求項24~26）において、その要部は有機EL薄膜素子の発光機能層の形状にあり、

10

20

30

40

50

透明基板の材質、正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極はいずれも汎用のものを広く用いる事が出来る。

【0067】本発明（請求項24）において、面内方向の凹凸の周期とは、基板の面内方向に測定した凹凸の山から山、または谷から谷の平均の距離を指す。画素周期とは一般に画素ピッチと呼ばれている数値で、画素の片側の端部から隣の画素の同じ側の端部までの距離を指す。基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均は、凸部頂点の高さと隣合う凹部頂点の高さの差の平均値を指す。

【0068】本発明（請求項25）において、凹部および凸部の境界は断面の形状の曲線の2次微分値の正負、すなわち偏極点を境として定義する。

【0069】本発明（請求項24～26）の本質は、発光機能層で発光した光が素子の透明基板側の前面方向に取出される割合を増加させることにある。基板形状を適当に加工することによって、その発光をできるだけ効率良く前方に取出す試みとしては、例えばG. Gu他による「オーピーティ レター」第22巻1997年第396頁（Opt. Lett., vol. 22, p. 396, (1997)）などがある。

【0070】しかしながらこの報告書中に述べられているような直接的に発光を前方へ取出すような形状に基板を加工することはコストの観点から現実的でなく、また画素が十分に大きい場合は可能であったとしても、微細な画素の場合には困難である課題があった。

【0071】そこで筆者らは、エッチング等の基板面全体に対して一括の処理を行うことのできる方法を用いて、種々のエッチャント組成、種々の温度で種々の形状の基板を作成し検討を行った。これらの検討の中から筆者らは、基板の表面形状を制御して、その後形成される正孔注入電極と電子注入電極に挟まれた発光機能層の形状を特定の形状とすることで、等方的な発光のうち基板面に水平方向の光の大部分を基板正面方向に取出すことで著しい効率の向上が図れることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0072】具体的には、面内方向の凹凸の周期の平均値W1を、画素周期W2より小さくすることにより、横方向に発光した光が画素内で散乱されて取出されることとなり、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1を、発光機能層の膜厚D2の1/2以上とすることで、横方向に発光した光のうち散乱されることなく画素外にまで伝播することを抑制し、且つ、前記W1とD1の比W1/D1を10以上とすること、且つD1をW2以下とすることで、凹凸の深さまたは高さを周期と比較して小さくし、ミクロに見た平坦性を向上させることで発光の前方への反射効率を向上させ効率を最大化できるものである。

【0073】またD1がD2の1/2以上でないと、この発光効率の向上の効果は小さく、好ましくは1以上が

用いられる。また、W1とD1の比W1/D1が10未満であると、ミクロに見た平坦性が十分でなく、前方への十分な反射が期待できないためかえって効率が低下することもある。またこのような形状では一般に薄膜の透明正孔注入層の電気伝導が十分に得られず、均一な発光が阻害されることも少なくない。そこでW1/D1は10以上、好ましくは20以上で用いられる。

【0074】次に具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

10 【実施例1】透明基板上に正孔注入電極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板（三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14Ω/□）を用い、電子注入電極との重なりにより発光面積が10×10mmとなるようにフォトリソグラフィによりパターン化した。

【0075】フォトリソ後の基板処理は市販のレジスト剥離液（ジメチルスルホキシドとnメチル2ピロリドンとの混合溶液）に浸漬して剥離を行った後、アセトンでリンスし、さらに発煙硝酸中に1分間浸漬して完全にレジストを除去した。ITO表面の洗浄は、基板の裏面表面の両面を十分に行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの0.238%水溶液を十分に供給しながら、ナイロンブラシによる機械的な擦り洗浄を行った。その後、純水で十分にすすぎ、スピン乾燥を行った。また有機薄膜EL素子の蒸着前には、市販のプラズマリアクター（ヤマト科学株式会社製、PR41型）中で、酸素流量20sccm、圧力0.2Torr、高周波出力300Wの条件で1分間の酸素プラズマ処理を行ってから、蒸着槽内に配置した。

30 【0076】真空蒸着装置は市販の高真空蒸着装置（日本真空技術株式会社製、EBV-6DA型）を改造した装置を用いた。主たる排気装置は排気速度1500リットル/minのターボ分子ポンプ（大阪真空株式会社製、TC1500）であり、到達真空度は約 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下であり、全ての蒸着は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torrの範囲で行った。また全ての蒸着はタングステン製の抵抗加熱式蒸着ボートに直流電源（菊水電子株式会社製、PAK10-70A）を接続して行った。

40 【0077】このようにして真空層中に配置したITO付きガラス基板上に、正孔注入層として4-(N,N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ)-α-フェニルスチルベンを0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約5nmに形成した。

【0078】次に、正孔輸送層として、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン（保土ヶ谷化学株式会社製）と、4-N,N-ジフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンを、それぞれ0.3nm/sおよび0.01nm/sの蒸着速度で共蒸着して膜厚約80nmに形成した。

【0079】次に、発光層（電子輸送層）としてトリス（８－キノリノラト）アルミニウム（同仁化学株式会社製）を $0.3\text{ nm/s}$ の蒸着速度で膜厚約 $40\text{ nm}$ に形成した。

【0080】次に、電子注入電極として、 $\text{AlLi}$ 合金（高純度化学株式会社製、 $\text{Al/Li}$ 重量比 $99/1$ ）から低温で $\text{Li}$ のみを、約 $0.1\text{ nm/s}$ の蒸着速度で膜厚約 $1\text{ nm}$ に形成し、続いて、その $\text{AlLi}$ 合金をさらに昇温し $\text{Li}$ が出尽くした状態から、 $\text{Al}$ のみを、約 $1.5\text{ nm/s}$ の蒸着速度で膜厚約 $100\text{ nm}$ に形成し、積層型の電子注入電極とした。

【0081】このようにして作成した有機薄膜 $\text{EL}$ 素子は、蒸着槽内を乾燥窒素でリークした後、乾燥窒素雰囲気下で、コーニング7059ガラス製の蓋を接着剤（アネルバ株式会社製、商品名スーパーバックシール953-7000）で貼り付けてサンプルとした。

【0082】このようにして得た有機薄膜 $\text{EL}$ 素子サンプルは、次のようにして $\text{DC}$ 駆動の場合とパルス駆動の場合の評価を行った。

【0083】 $\text{DC}$ 駆動は、直流定電流電源（アドバンテス株式会社製、商品名マルチチャンネルカレントボルテージコントローラー $\text{TR6163}$ ）によって行い、輝度は輝度計（東京光学機械株式会社製、商品名トプコンルミネセンスメーター $\text{BM-8}$ ）によって測定した。輝度ムラ、黒点（非発光部）等の発光画像品質は、 $50$ 倍

の光学顕微鏡により観察した。初期の評価は素子の蒸着後ガラス蓋を接着してから $12$ 時間後に常温常湿の通常の実験室環境で行い、発光効率（ $\text{cd/A}$ ）、 $500\text{ cd/m}^2$ 発光時の駆動電圧を評価した。

【0084】また初期輝度が $500\text{ cd/m}^2$ となる電流値で、常温常湿の通常の実験室環境で直流定電流駆動で連続発光試験を行った。この試験から輝度が半減（ $250\text{ cd/m}^2$ ）に達した時間を評価した。

【0085】パルス駆動はパルスジェネレータ（ $\text{HP}$ 社製 $8115\text{ A}$ ）で発生したパルス信号を高速パワーアンプ（ $\text{NF}$ 回路設計ブロック製 $4015$ ）で増幅して行った。パルス周期は $100\text{ Hz}$ （ $10\text{ ms}$ ）、デューティー比は $100$ （パルス幅 $100\text{ }\mu\text{s}$ ）、パルス波形は方形波として、パルス電圧を変化させて評価を行った。

【0086】輝度は輝度計（東京光学機械株式会社製、商品名トプコンルミネセンスメーター $\text{BM-8}$ ）によって測定してパルス電圧との関係性を評価した。また初期輝度が $500\text{ cd/m}^2$ となるパルス電圧値で、常温常湿の通常の実験室環境で連続パルス駆動を行って連続発光試験を行った。この試験から輝度が半減（ $250\text{ cd/m}^2$ ）に達した時間を評価した。これらの評価結果を（表1）に示す。

【0087】

【表1】

10

20

サンプル		DC駆動の特性				パルス駆動の特性	
番号	内容	発光効率 (cd/A)	500cd/m <sup>2</sup> 時の 駆動電圧 (V)	輝度半減時間 (時間)	発光状態(輝度 ムラ・黒点など)	500cd/m <sup>2</sup> 時の 駆動電圧 (V)	輝度半減時間 (時間)
実施例1	HIL(化1)/HTL(化1+化4)	3.5	4.9	5000	良好(無し)	23	2100
実施例2	HIL(化2)/HTL(化1+化4)	3.4	5.0	5100	良好(無し)	24	2000
実施例3	HIL(化3)/HTL(化1+化4)	3.5	5.1	5300	良好(無し)	23	2000
実施例4	HIL(a-C:F)/HTL(化1+化4)	3.6	5.2	4900	良好(無し)	23	1900
実施例5	HIL(PFODCS)/HTL(化1+化4)	3.4	5.0	5100	良好(無し)	24	2100
実施例6	HIL(Y-TiOPc)/HTL(化1+化4)	3.5	5.2	5000	良好(無し)	23	2000
実施例7	HIL( $\alpha$ -TiOPc)/HTL(化1+化4)	3.4	4.9	5000	良好(無し)	23	2000
実施例8	HIL( $\beta$ -TiOPc)/HTL(化1+化4)	3.6	5.0	5200	良好(無し)	23	2100
実施例9	HIL(VOPc)/HTL(化1+化4)	3.6	5.0	4900	良好(無し)	25	2000
実施例10	HIL(GaClPc)/HTL(化1+化4)	3.5	5.0	4900	良好(無し)	24	1900
実施例11	HIL(InClPc)/HTL(化1+化4)	3.4	5.1	4900	良好(無し)	23	1900
実施例12	HIL(SnPc)/HTL(化1+化4)	3.5	4.9	5000	良好(無し)	24	2000
実施例13	HIL(化1)/HTL(化4+Rb)	7.0	4.9	5000	良好(無し)	24	2000
実施例14	HIL(化1)/HTL(TPD)	3.8	5.0	1000	良好(無し)	24	400
実施例15	HTL(TPD), 電極BrLi	3.8	5.0	500	良好(無し)	27	200
実施例16	形状加工, HTL(TPD)	7.5	4.5	500	良好(無し)	26	200
比較例1	HTL(化4)	3.5	7.5	1000	黒点多い	34	400
比較例2	HTL(TPD)	3.8	5.5	500	良好(無し)	32	200
比較例3	HTL(化1+化4)	3.5	6.5	5000	良好(無し)	30	2000
比較例4	HIL(CuPc)/HTL(TPD)	3.5	5.5	1000	良好(無し)	34	300
比較例5	HIL(m-MTDATA)/HTL(TPD)	3.5	5.5	1000	良好(無し)	32	300
比較例6	HIL(CuPc)/HTL(化4)	3.0	8.0	1500	良好(無し)	40	600
比較例7	HIL(m-MTDATA)/HTL(化4)	3.0	8.0	1500	良好(無し)	36	600
比較例8	HIL(CuPc)/HTL(化1+化4)	3.0	7.0	4500	良好(無し)	34	1800
比較例9	HIL(m-MTDATA)/HTL(化1+化4)	3.0	7.0	4500	良好(無し)	32	1800
比較例10	HTL(TPD), 電極LiF/Al	3.8	5.5	500	良好(無し)	32	200
比較例11	形状加工, HTL(TPD)	2.9	7.0	300	ムラ・黒点多い	32	150

【0088】本実施例によれば、高い発光効率を有し、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、十分に長い輝度半減寿命が得られた。またパルス駆動時においても比較的低い駆動電圧で高輝度の発光が効率よく得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、十分に長い輝度半減寿命が得られた。

【0089】実質的に少ない消費電力で、極めて長期間にわたって安定して使用できる有機薄膜EL素子を実現できた。

【0090】(実施例2) 実施例1の正孔注入層の形成において、4-N, N-ビス(p-メチルフェニル)ア

ミノ-α-フェニルスチルベンに代わって、4-(4'-N, N-ジフェニルアミノ)フェニル)-α-フェニルスチルベンを用いた以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1と同様に評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0091】(実施例3) 実施例1の正孔注入層の形成において、4-N, N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ-α-フェニルスチルベンに代わって、4-(N-フェニル, N-(4'-(N', N'-ジフェニルアミノ)フェニル)アミノ)-α-フェニルスチルベンを用いた以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1と同様に評価を行った。その結

果を(表1)に示す。

【0092】(実施例4)実施例1の正孔注入層の代わりに、下記のようにフッ素含有アモルファスカーボン膜を形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0093】酸素プラズマ処理後の基板はまず自作のプラズマCVD装置内に配置しフッ素含有アモルファスカーボン膜を形成した後、高真空蒸着装置内に配置して実施例1と同様に正孔輸送層以降の形成を行った。装置の構成は通常の容量結合型平行平板電極を有するプラズマCVD装置であり、20mm間隔で平行に配置した2枚の電極(SUS304製、120mm×120mm×t=2mm)は一方を高周波電源(日本真空技術株式会社製、RFS-200)に接続し、他方に基板を配置する構成とした。排気装置はバルブを介して排気速度650リットル/分のロータリーポンプ(日本真空技術株式会社製、D-650DK)に接続し、オクタフルオロシクロブタン(関東電化工業株式会社製、4Nup)はマスフローコントローラー(エステック株式会社製)を通して真空槽内に導入した。真空槽内を0.01Torrまで排気した後、流量100sccmでオクタフルオロシクロブタンを真空槽内に導入し、圧力0.4Torrとなるようにバルブで排気速度を調節した。高周波電力25Wで5秒間のプラズマ重合を行い、基板上に膜厚約1nmの重合膜を形成した。重合膜形成後の基板表面は純水の接触角で130度以上の高い接触角を示した。

【0094】作成した有機薄膜EL素子サンプルの評価は実施例1と同様に行い、その結果を(表1)に示す。

【0095】(実施例5)実施例1の正孔注入層の代わりに、下記のようにパーフルオロアルキル基を含む超薄膜を形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0096】酸素プラズマ処理後の基板は、窒素雰囲気下で、パーフルオロオクチルジメチルクロロシランをフッ素系不活性溶剤(3M社製フロリナートFC77)に約1wt%溶解させた処理液中に約24時間浸漬し、同フッ素系不活性溶剤ですいだ後に、100℃30分の加熱処理を行った。このようにパーフルオロアルキル基を含む超薄膜を形成した後の基板表面は純水の接触角で130度以上の高い接触角を示した。

【0097】作成した有機薄膜EL素子サンプルの評価は実施例1と同様に行い、その結果を(表1)に示す。

【0098】(実施例6)実施例1の正孔注入層の代わりに、下記のように膜厚約10nmのオキシチタニウムフタロシアニン薄膜を形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0099】オキシチタニウムフタロシアニン薄膜はまず実施例1の正孔注入層と同様に、高真空蒸着装置内で抵抗加熱により蒸着した後、モノクロルベンゼンと水の室温での飽和蒸気中に1分間曝して結晶変換処理を行

た。結晶変換後のオキシチタニウムフタロシアニン膜は、X線回折で $2\theta = 27.4^\circ$ に主たるピークを有するものであった。

【0100】その後、再び高真空蒸着装置内に配し、実施例1と同様に正孔輸送層以降の形成を行った。作成した有機薄膜EL素子サンプルの評価は、実施例1と同様に行い、その結果を(表1)に示す。

【0101】(実施例7)実施例1の正孔注入層の代わりに、下記のように膜厚約10nmのオキシチタニウムフタロシアニン薄膜を形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0102】オキシチタニウムフタロシアニン薄膜はまず実施例1の正孔注入層と同様に、高真空蒸着装置内で抵抗加熱により蒸着した後、テトラヒドロフランの室温での飽和蒸気中に2分間曝して結晶変換処理を行った。結晶変換後のオキシチタニウムフタロシアニン膜は、X線回折で $2\theta = 12.7^\circ$ と $25.4^\circ$ と $28.6^\circ$ に主たるピークを有するものであった。

【0103】その後、再び高真空蒸着装置内に配し、実施例1と同様に正孔輸送層以降の形成を行った。

【0104】作成した有機薄膜EL素子サンプルの評価は実施例1と同様に行い、その結果を(表1)に示す。

【0105】(実施例8)実施例1の正孔注入層の代わりに、下記のように膜厚約10nmのオキシチタニウムフタロシアニン薄膜を形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0106】オキシチタニウムフタロシアニン薄膜はまず実施例1の正孔注入層と同様に、高真空蒸着装置内で抵抗加熱により蒸着した後、キシレンの室温での飽和蒸気中に10分間曝して結晶変換処理を行った。結晶変換後のオキシチタニウムフタロシアニン膜は、X線回折で $2\theta = 26.3^\circ$ に主たるピークを有するものであった。その後、再び高真空蒸着装置内に配し、実施例1と同様に正孔輸送層以降の形成を行った。作成した有機薄膜EL素子サンプルの評価は実施例1と同様に行い、その結果を(表1)に示す。

【0107】(実施例9)実施例1の正孔注入層の形成において、4-N, N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、オキシバナジルフタロシアニンをを用い、正孔注入層を膜厚約10nmに形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1と同様に評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0108】(実施例10)実施例1の正孔注入層の形成において、4-N, N-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、ガリウムクロルフタロシアニンをを用い、正孔注入層を膜厚約10nmに形成した以外は実施例1と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1と同様に評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【０１２７】（比較例１）実施例１において、正孔注入層を形成せず、また正孔輸送層の形成において、 $N$ ， $N'$ －ビス（４'－ジフェニルアミノ－４－ピフェニル）－ $N$ ， $N'$ －ジフェニルベンジジンと４－ $N$ ， $N$ －

ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した以外は実施例 1 と同様に有機薄膜 EL 素子サンプルを作成し、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0128】(比較例 2) 実施例 1 において、正孔注入層を形成せず、また正孔輸送層の形成において、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(同仁化学株式会社製)のみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した以外は実施例 1 と同様に有機薄膜 EL 素子サンプルを作成し、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0129】(比較例 3) 実施例 1 において、正孔注入層を形成せず、ITO 上に直接正孔輸送層を形成した以外は実施例 1 と同様に有機薄膜 EL 素子サンプルを作成し、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0130】(比較例 4) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、銅フタロシアンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した。

【0131】また、正孔輸送層の形成において、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(同仁化学株式会社製)のみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した。その他の工程は全て実施例 1 と同様に作成し、同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0132】(比較例 5) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、4, 4', 4''-トリス(N, N-3-メチルフェニル, フェニルアミノ)トリフェニルアミンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した。

【0133】また正孔輸送層の形成において、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メ

チルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(同仁化学株式会社製)のみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した。その他の工程は全て実施例 1 と同様に作成し、同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0134】(比較例 6) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、銅フタロシアンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した。

【0135】また、正孔輸送層の形成において、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した。

【0136】その他の工程は全て実施例 1 と同様に作成し、同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0137】(比較例 7) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、4, 4', 4''-トリス(N, N-3-メチルフェニル, フェニルアミノ)トリフェニルアミンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した。

【0138】また、正孔輸送層の形成において、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンと 4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベン共蒸着の代わりに、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンのみを用いて、0.3 nm/s の蒸着速度で同様に正孔輸送層を形成した。

【0139】その他の工程は全て実施例 1 と同様に作成し、同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0140】(比較例 8) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、銅フタロシアンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した以外は実施例 1 と同様に有機薄膜 EL 素子サンプルを作成し、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を(表 1)に示す。

【0141】(比較例 9) 実施例 1 の正孔注入層の形成において、4-N, N'-ビス(p-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンの代わりに、4, 4', 4''-トリス(N, N-3-メチルフェニル, フェニルアミノ)トリフェニルアミンを用い、正孔注入層を膜厚約 10 nm に形成した以外は実施例 1 と同様に有機薄膜 EL 素子サンプルを作成し、実施例 1 と同様に評価

を行った。その結果を（表 1）に示す。

【0142】（比較例 10）実施例 15 の電子注入電極として、LiF（高純度化学株式会社製、3Nup）を、約 0.1 nm/s の蒸着速度で膜厚約 1 nm に形成した後、Al（高純度化学株式会社製、3Nup）を、約 1.5 nm/s の蒸着速度で膜厚約 100 nm に形成し、積層型の電子注入電極とした。

【0143】このようにして作成した有機薄膜 EL 素子サンプルは、その他の工程は全て実施例 15 と同様に作成し、同様に評価を行った。その結果を（表 1）に示す。

【0144】（比較例 11）実施例 16 において、サイズ 100×100 mm×t=0.7 mm の市販の無アルカリガラスを用い、サンドブラスト処理により表面形状の加工を行った。処理後の表面形状は AFM を用いて測定し、面内方向の凹凸の周期の平均値 W1 が約 30 μm、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均 D1 が 4 μm であった。

【0145】この測定結果によれば W1 が通常のパネルの画素サイズ W2 より小さく、D1 が素子の発光機能層の膜厚 D2=0.12 μm の約 3.3 倍であり、W1/D1 は約 7.5 であった。また AFM の測定結果から見積

もった凹部の面積は凸部の面積の約 0.8 倍であった。

【0146】このようにして作成したガラス基板を用いた以外の工程は全て実施例 16 と同様に作成した。

【0147】発光機能層の薄膜形状として、その基板側の形状に相当する ITO 膜表面の形状と、その陰極側の形状に相当する発光層（電子輸送層）表面の形状をそれぞれ AFM で表面形状を測定した結果、前記のガラス表面の形状と同様であった。

【0148】このようにして作成した有機薄膜 EL 素子サンプルは、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を（表 1）に示す。

【0149】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高い発光効率を有し、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られるだけでなく、連続発光試験においても輝度低下が小さく、十分に長い輝度半減寿命が得られる。また黒点（非発光部）の数が少なく均一な画像品質に優れた発光が得られ、且つパルス駆動時においても駆動電圧が低く、輝度半減寿命が長く、実質的にパネルとして用いた時の消費電力が小さく、長期間にわたって安定して使用できる長寿命な有機薄膜 EL 素子を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 松尾 三紀子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 杉浦 久則  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 川瀬 透  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 村上 嘉信  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB05 AB06  
AB17 BA06 CA01 CA06 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA01 FA03  
GA00